

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.45

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ
КРЕМНЕЗЕМОВ С ПРИВИТЫМИ ГРУППАМИ АЦЕТОУКСУСНОГО
ЭФИРА, НАСЫЩЕННОГО ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. Е. А. ПахнUTOва^{а,*}, Ю. Г. Слижов^а

^аТомский государственный университет, 634050, Томск, Россия

*e-mail: pakhnutovae@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2022 г.

После доработки 12.05.2022 г.

Принята к публикации 20.07.2022 г.

Комплексом физико-химических методов изучены свойства поверхности кремнеземов на основе силохрома С-120 с поверхностно-привитыми группами ацетоуксусного эфира, насыщенного ионами переходных металлов. Газохроматографическим методом исследовано влияние этилацетоацетатов никеля, кобальта и меди на термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) различных классов органических веществ на SiO₂. Из экспериментальных данных по удерживанию адсорбатов, обладающих различными донорно-акцепторными свойствами (*n*-алканы и хлоралканы, алкены, ароматические и кислородсодержащие вещества), рассчитаны дифференциальные молярные теплоты адсорбции $\bar{q}_{\text{dif},1}$, изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии $\Delta\bar{S}_{1,C}^S$, вклады $\Delta\bar{q}_{\text{dif},1}(\text{спец})$ в энергии дисперсионных и специфических взаимодействий.

Ключевые слова: газовая хроматография, сорбент, хелаты, ацетоуксусный эфир, этилацетоацетаты металлов, термодинамические характеристики адсорбции

DOI: 10.31857/S004445372302019X, **EDN:** EJPVSR

Мезопористые минеральные оксиды, характеризующиеся способностью радикально изменять свои физико-химические свойства в процессе химического модифицирования поверхности, целенаправленно используются для синтеза новых материалов на их основе [1–3].

Для решения аналитических задач в практике газохроматографического метода химическое закрепление новых функциональных групп на силикагелях, обладающих развитой поверхностью, термостойкостью, инертностью, способствует улучшению хроматографических характеристик исходных адсорбентов и расширяет возможности их применения. Одно из перспективных направлений в этой области – химическое модифицирование кремнеземов комплексными соединениями хелатного типа благодаря их способности к межмолекулярным взаимодействиям с адсорбатами различного типа и обеспечивающими оптимальные для эффективного и селективного разделения термодинамические характеристики адсорбции [4–6].

Варьирование природы металла или лиганда в составе привитых групп на поверхности кремнеземов позволяет регулировать физико-химические, кислотно-основные и хроматографические свойства исследуемых адсорбентов, при этом из-

бирательность комплексообразования, способность комплексов принимать дополнительные донорные молекулы во внешнюю координационную сферу иона переходного металла дают преимущества перед неспецифичными адсорбентами, повышая эффективность и экспрессность газохроматографического разделения. При этом сочетание нескольких механизмов удерживания адсорбатов, избирательность реакций комплексообразования, обусловленные наличием в составе хелатов ацетоуксусного эфира *d*-элементов, донорных атомов кислорода, π -систем, дают преимущества перед неспецифичными адсорбентами, синтетическими полимерами, широко используемыми для концентрирования и разделения различных смесей органических соединений [7–10].

Цель данной работы – исследование адсорбционных свойств поверхности силохрома С-120, химически модифицированного этилацетоацетатами переходных металлов газохроматографическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Силохром С-120 (0.20–0.35 мм) использовали для получения хелатов ацетоуксусного эфира на

его поверхности методом последовательной сборки, при этом С-120 первоначально подвергли хлорированию при комнатной температуре хлористым тионилем. Далее синтезировали натрацетоуксусный эфир, который на стадии введения лиганда растворяли в диметилформамиде и наносили на поверхность хлорированного SiO₂. Модифицированный ацетоуксусным эфиром силихром С-120 обрабатывали этанольным раствором хлоридов меди, никеля, кобальта [10].

Для подтверждения закрепления этилацетоацетатов металлов на поверхности кремнезёмов применяли метод КР- и ИК-спектроскопии (КР-спектрометр “Nicolet NXR 9650” в диапазоне 4000–200 см⁻¹ и ИК-фурье-спектрометр “Agilent Technologies Cary 660 FTIR” в области 4000–400 см⁻¹).

Термостабильность полученных материалов исследовали термогравиметрически: кривая ДСК получена в интервале температур 25–900 °С со скоростью нагрева 10 К мин⁻¹ в воздушной атмосфере (“Netzsch STA 449 С”).

Текстурные характеристики адсорбентов оценивали по методу БЭТ после вакуумирования в течение 2 ч при 200 °С в автоматическом режиме по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота с помощью объемного варианта сорбционного метода (автоматический газо-адсорбционный анализатор “TriStar II”).

Количество привитого соединения и толщину слоя, а также поверхностную концентрацию привитых групп рассчитывали по данным об изменении площади удельной поверхности адсорбентов и о содержании углерода в образцах до и после образования поверхностно-привитого слоя [1].

Газохроматографические параметры удерживания исследуемых адсорбатов определяли на газовом хроматографе “Chrom 5” с пламенно-ионизационным детектором с использованием стеклянных насадочных колонок (1.2 м × 3 мм). Хроматографирование проводили в изотермическом режиме при температурах от 140 до 200 °С с объемной скоростью газа-носителя (гелий) 30 мл/мин, использовали ввод малых проб сорбатов (0.05 мкл) в виде паровоздушных смесей, мертвое время удерживания определяли по метану.

Из экспериментальных данных рассчитывали удельные объемы удерживания, отнесенные к единице поверхности адсорбента $V_{g,1}$, которые при малых объемах вводимой пробы представляют собой константы Генри адсорбции $K_{1,C}$ (см³/м²) [7]. Термодинамические характеристики адсорбции $\bar{q}_{\text{dif},1}$ и $\Delta\bar{S}_{1,C}^{\text{S}^0}$ рассчитывали из линейной зависимости [11]:

$$\ln K_{1,C} = \frac{\bar{q}_{\text{dif},1}}{RT} + \frac{\Delta\bar{S}_{1,C}^{\text{S}^0}}{R} + 1,$$

где $\bar{q}_{\text{dif},1} = -\bar{U}$ – дифференциальная молярная теплота адсорбции, $\Delta\bar{S}_{1,C}^{\text{S}^0} = \bar{S}_1^{\text{S}^0} - \bar{S}_{g,C}^{\text{S}^0}$ – изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии.

Погрешность экспериментального определения величин $V_{g,1}$ (см³/г) не превышала 3.5%, $\bar{q}_{\text{dif},1}$ (кДж/моль) и $\Delta\bar{S}_{1,C}^{\text{S}^0}$ (Дж/(моль К)) – 2.5 и 5.0% соответственно. Оценку вклада хелатов ацетоуксусного эфира в адсорбцию исследуемых тестовых соединений (δ , %) осуществляли согласно [8] на основе удельных объемов удерживания на колонках с модифицированным и исходным силихромом:

$$\delta = \frac{V_{g,2}^T - V_{g,1}^T}{V_{g,1}^T} \times 100\%.$$

Для специфически сорбирующихся веществ рассчитывали вклад энергии специфического взаимодействия $\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{специ})}$ в общую энергию адсорбции по разности $\bar{q}_{\text{dif},1}$ сорбата и неспецифически сорбирующего нормального алкана с тем же значением поляризуемости α [11]:

$$\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{специ})} = \bar{q}_{\text{dif},1(\text{сорбата})} - \bar{q}_{\text{dif},1(n\text{-алкана})}.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для подтверждения закрепления ацетоуксусного эфира на поверхности силихрома С-120 изучали ИК-спектры вычитания, в которых проявляются полосы колебаний основных функциональных групп модифицирующей добавки, совпадающие с колебаниями натрацетоуксусного эфира (рис. 1).

Валентные асимметричные колебания метильных групп в полученном ИК-спектре характеризуются полосой в области 2983–2987 см⁻¹, валентные симметричные колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ – 1711 см⁻¹. Енольные формы β -дикарбонильных соединений, стабилизированных водородной связью (сопряженная система связей $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{O})$), проявляются в виде полос 1581, 1583, 1586 см⁻¹. Система валентных $\nu(\text{C}=\text{O})$ и деформационных $\delta(\text{C}-\text{H})$ колебаний представлена полосами в области 1490 см⁻¹ и 1501, 1508, 1515 см⁻¹. Сумма $\nu(\text{C}-\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{OH}) + \delta(\text{C}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ описывается поглощением при 1396 и 1415 см⁻¹ для этилацетоацетатов, полосы при 1290 и 1260 см⁻¹ принадлежат валентным асимметричным колебаниям связей $\nu_{\text{ас}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ сложноэфирных групп ацетоуксусного эфира. Колебания связи Si–C проявляются в ИК-спектре в области 950 см⁻¹ [12–14].

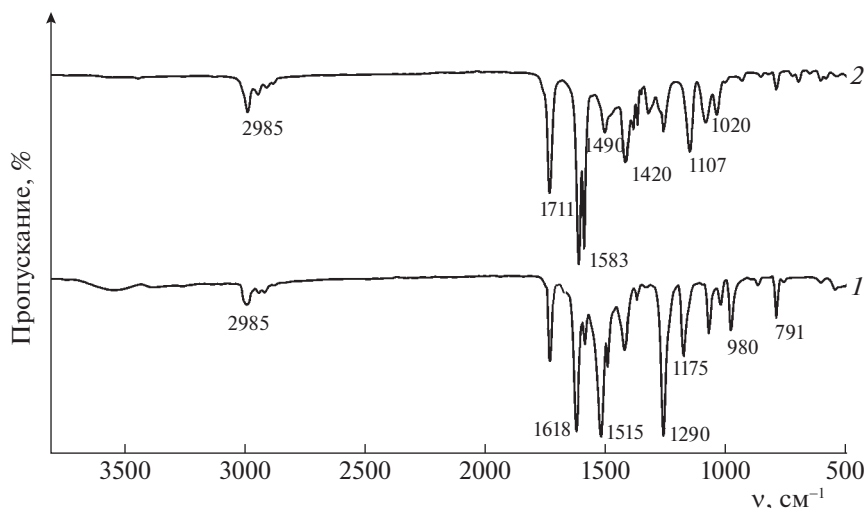


Рис. 1. ИК-спектры натрацетоуксусного эфира (1) и результат вычитания Si–L – Si–Cl на силохроме C-120 (2).

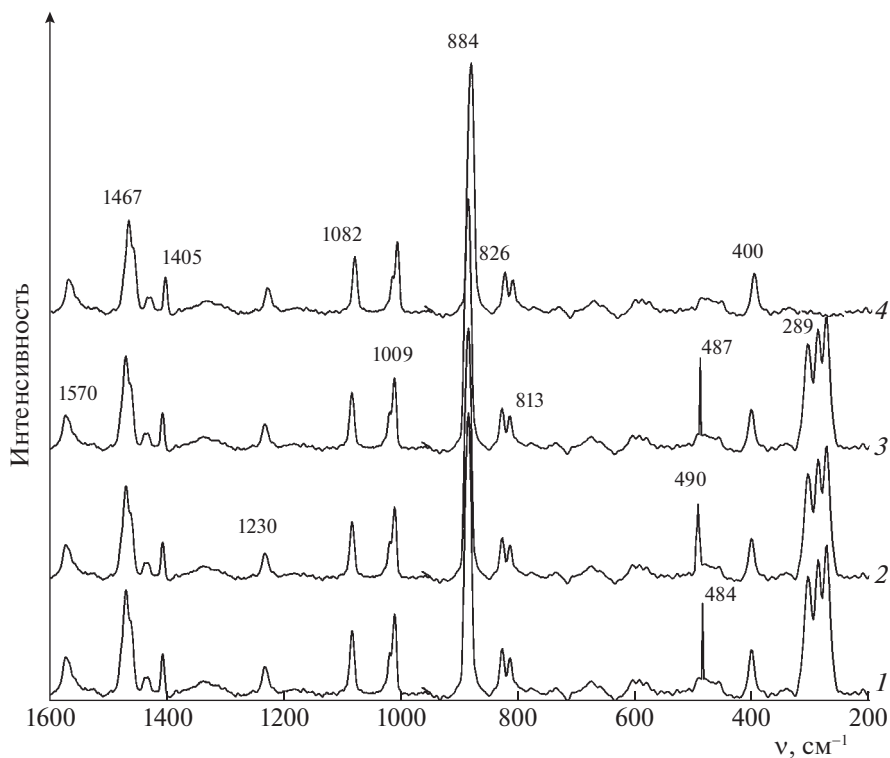


Рис. 2. КР-спектры силохрома C-120, модифицированного этилацетоацетатами никеля (1), кобальта (2), меди (3) и натрацетоуксусным эфиром (4).

В КР-спектрах исследуемых модифицирующих добавок (рис. 2), привитых к поверхности кремнезема, полоса 1405 см^{-1} принадлежит $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{OH}) + \delta(\text{C}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$, колебание в области 1467 см^{-1} – $\delta(\text{CH}_3)$.

Поглощение в области 1082 и 1009 см^{-1} соответствует $\nu(\text{C}-\text{C})$ и $\rho(\text{CH}_3)$. Полосы 884 , 826 и

813 см^{-1} относятся к $\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{O})$ и $\rho(\text{H}_2\text{O})$ соответственно. Трехгорбый пик в области 285 – 289 см^{-1} характеризует колебания хелатного кольца, образованного этилацетоацетатами никеля, кобальта и меди. Образование связи металл–кислород в КР-спектре подтверждается поглощением в области 484 – 490 см^{-1} [15].

Таблица 1. Текстуальные характеристики исследуемых адсорбентов

Адсорбент	$S_{уд}$, м ² /г ($\Delta = \pm 10\%$)	V , см ³ /г	d , нм	$C_{БЭТ}$	K_T
Силохром С-120	112	1.08	38	119	22
Силохром С-120 + этилацетоацетат никеля	98	0.95	32	117	20
Силохром С-120 + этилацетоацетат кобальта	98	0.94	32	117	20
Силохром С-120 + этилацетоацетат меди	96	0.92	32	115	18

Обозначения: Δ – относительная погрешность, V – суммарный объем пор, d – средний размер пор.

На адсорбционные процессы с участием хромографических материалов с привитыми группами этилацетоацетатов металлов оказывают влияние текстурные характеристики кремнезема. Нанесение комплексных соединений на поверхность исходного силохрома С-120 путем химического модифицирования способствует изменению геометрии поверхности по данным результатов исследования площади удельной поверхности и пористости материалов (табл. 1).

При модифицировании С-120 этилацетоацетатами металлов происходит уменьшение площади удельной поверхности от 112 до 96 м²/г, суммарный объем и средний размер пор практически не изменяются. Достаточно высокие численные значения констант Генри адсорбции (K_T) и константы БЭТ ($C_{БЭТ}$), характеризующих силу взаимодействия адсорбат–адсорбент, показывают, что метод БЭТ хорошо описывает адсорбцию N₂ на хелатсодержащих материалах.

По данным термогравиметрического анализа синтезированных адсорбентов, температуры начала процессов деструкции, протекающих с изменением массы этилацетоацетатов, превышают 190°C, что позволяет применять их для газохромографического разделения различных классов органических соединений.

Согласно элементному анализу, расчетное количество привитого слоя ацетоуксусного эфира составляет 0.43 ммоль/г, поверхностная плотность этилацетоацетатов – 2.91 групп/нм² (5.12 мкмоль/м²), толщина привитого слоя хелатов – 1.101 нм.

В газовой хроматографии при малых объемах проб, достаточно высоких температурах колонки изотерма адсорбции описывается законом Генри с константой адсорбционного равновесия $K_{1,C}$ [16, 17]. В качестве тестовых адсорбатов при изучении термодинамики адсорбции органических соединений на полученных хелатсодержащих сорбентах были исследованы вещества, склонные к проявлению межмолекулярных взаимодействий различных типов: алканы, хлоралканы – дисперсионные, нитропропан и бутанон-2 – протоно-акцепторные и ориентационные, спирты –

ориентационные и образование водородных связей, ароматические углеводороды и алкены – π – π -взаимодействие [18].

Согласно данным по константам Генри адсорбции (табл. 2), в результате химического модифицирования поверхности SiO₂ группами ацетоуксусного эфира значения $K_{1,C}$ *n*-алканов (C₆–C₉) и хлоралканов существенно изменяются по сравнению с полученными для исходного адсорбента, при этом наблюдается увеличение $K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(1)}$ в 2.16 раза для этилацетоацетатов никеля и в 2.95 раза – для комплексов меди, что может указывать как на увеличение неспецифической активности сорбционных центров, так и на увеличение их концентрации. Адсорбция аренов различного строения обусловлена, помимо дисперсионных взаимодействий с поверхностью силохрома С-120, взаимодействиями π -электронов ароматического кольца с гидроксильными группами кремнезема, при этом ароматические углеводороды адсорбируются на SiO₂ значительно сильнее, чем *n*-алканы с тем же числом атомов углерода в молекуле (табл. 2). Образование поверхностно-привитого слоя ацетоуксусного эфира при частичном экранировании гидроксильного покрова исходного С-120 не приводит к снижению удерживания аренов, что свидетельствует о специфическом π – π -взаимодействии с этилацетоацетатами металлов. При увеличении числа атомов углерода в ряду исследуемых алкилбензолов наблюдается рост констант Генри для всех модифицированных материалов, значения $K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(1)}$ изменяются в диапазоне 1.13–2.73. Для молекул спиртов, адсорбция которых на химически модифицированных силохромах осуществляется за счет образования водородных связей и ориентационных взаимодействий, значения $K_{1,C}$ увеличиваются в ряду: этилацетоацетат никеля < этилацетоацетат кобальта < этилацетоацетат меди.

Для нитропропана и бутанона-2 установлены наиболее сильные межмолекулярные ориентационные и протоно-акцепторные взаимодействия с поверхностью модифицированных материалов

Таблица 2. Константы Генри адсорбции ($K_{1,C}$) тестовых соединений и значения $K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(I)}$ на исходном силихроме С-120 (I) и модифицированном этилацетоацетатами никеля (II), кобальта (III) и меди (IV) при 150°C

Соединение	$K_{1,C}, \text{см}^3/\text{м}^2$				$K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(I)}$		
	I	II	III	IV	II	III	IV
<i>n</i> -Гексан	0.04	0.08	0.10	0.11	2.16	2.55	2.95
<i>n</i> -Гептан	0.09	0.15	0.16	0.24	1.61	1.79	2.66
<i>n</i> -Октан	0.17	0.26	0.30	0.39	1.47	1.71	2.24
<i>n</i> -Нонан	0.30	0.42	0.49	0.57	1.41	1.63	1.90
CCl ₄	0.05	0.08	0.11	0.12	1.64	2.20	2.36
Хлороформ	0.04	0.07	0.08	0.09	1.85	1.98	2.20
1,2-Дихлорэтан	0.08	0.15	0.16	0.21	1.91	2.01	2.58
Нитропропан	0.26	0.87	0.91	0.99	3.39	3.53	3.83
Бензол	0.12	0.14	0.19	0.20	1.13	1.56	1.69
Толуол	0.23	0.29	0.32	0.34	1.26	1.37	1.47
<i>o</i> -Ксилол	0.33	0.61	0.68	0.90	1.85	2.05	2.73
<i>n</i> -Ксилол	0.43	0.57	0.59	0.68	1.32	1.36	1.58
Мезитилен	0.59	0.83	1.07	1.48	1.40	1.81	2.51
Псевдокумол	0.67	0.95	1.29	1.62	1.41	1.93	2.42
Этанол	0.40	0.45	0.57	0.74	1.11	1.43	1.84
Пропанол	0.58	0.78	1.02	1.08	1.36	1.78	1.89
Бутанон-2	0.49	0.95	1.30	1.85	1.94	2.66	3.80
Гептен-1	0.15	0.16	0.22	0.30	1.07	1.48	2.00

($K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(I)} = 3.39\text{--}3.83$ и $1.94\text{--}3.80$ соответственно). Для хлорсодержащих адсорбатов и алкенов также наблюдается увеличение констант Генри адсорбции при переходе от никельацетоуксусного эфира к медному.

На примере адсорбции бутанона-2 (рис. 3) показаны адсорбционные центры с локализованными на поверхности положительными зарядами и электроноакцепторными группами, относящиеся по классификации А.В. Киселева ко II типу адсорбентов.

Зависимости логарифма констант Генри адсорбции от обратной температуры на исходном кремнеземе и модифицированном привитыми группами ацетоуксусного эфира для бензола и этанола представлены на рис. 4. Для всех исследуемых материалов наблюдается линейная зависимость между $\ln K_{1,C}$ тестовых соединений и $10^3/T$, а также снижение значений $K_{1,C}$ с ростом температуры.

В случае адсорбции бензола (рис. 4а) и этанола (рис. 4б) при образовании поверхностно-привитого слоя происходит изменение угла наклона прямых зависимостей $\ln K_{1,C}$ от $10^3/T$, что связано с изменением силы и концентрации активных

центров поверхности, способных к проявлению ориентационных, $\pi\text{--}\pi$ -взаимодействий и к образованию Н-связей в системе адсорбат–адсорбент [19].

При этом SiO₂ со слоем этилацетоацетата меди отличаются самыми высокими значениями $K_{1,C}$.

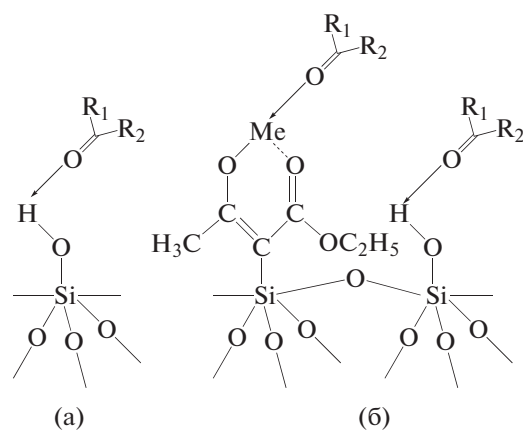


Рис. 3. Возможная схема адсорбции кетонов на поверхности исходного SiO₂ (а) и модифицированного ацетоуксусным эфиром, насыщенным ионами переходных металлов (б).

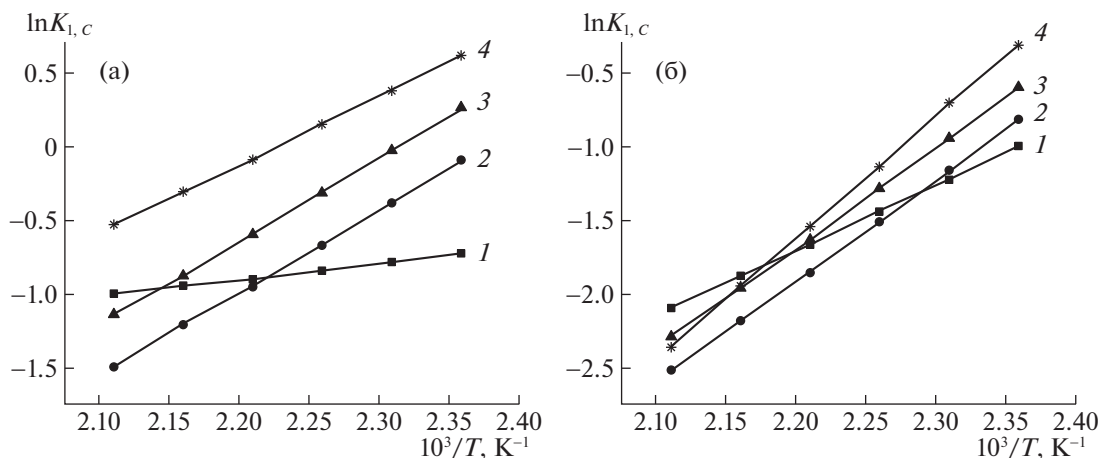


Рис. 4. Зависимости логарифма константы Генри адсорбции бензола (а) и этанола (б) от обратной температуры на исходном силохроме С-120 (1) и модифицированном этилацетоацетатами никеля (2), кобальта (3) и меди (4).

Аналогичные зависимости наблюдаются для нитропропана. При переходе от исходного силохрома С-120 к химически модифицированным материалам в случае адсорбции углеводов предельного и непредельного ряда, хлоралканов изменений угла наклона прямых $\ln K_{1,c} - 10^3/T$ не наблюдается.

Значения термодинамических характеристик адсорбции исследуемых органических соединений приведены в табл. 3. Рассчитанные на основе хроматографических данных дифференциальные молярные теплоты адсорбции указывают на рост адсорбционного потенциала поверхности хелатсодержащих материалов, что отражается в возрастании величины $\bar{q}_{\text{dif},1}$ адсорбатов на 14–60 кДж/моль. Для предельных и хлорсодержащих углеводов увеличение $\bar{q}_{\text{dif},1}$ наблюдается вследствие роста дисперсионных взаимодействий в ряду: этилацетоацетат никеля < кобальта < меди; теплоты адсорбции возрастают от 2 кДж/моль для исходного силохрома и до 44 кДж/моль в случае модифицированного ацетоуксусным эфиром. Для адсорбатов, способных к π -комплексообразованию с привитым слоем хелатов, изменения $\bar{q}_{\text{dif},1}$ составляют ~10–15 кДж/моль. В случае образования водородных связей теплота адсорбции возрастает до 66 кДж/моль, при ориентационных взаимодействиях – до 46 кДж/моль. Следует отметить, что максимальное значение $\bar{q}_{\text{dif},1}$ характерно для хроматографических материалов с привитым медьацетоуксусным эфиром.

Различие в значениях $-\Delta S_{1,c}^{\text{S}^0}$ органических веществ при переходе от исходного кремнезема к ряду модифицированных свидетельствует об изменении подвижности молекул адсорбатов в адсорбированном состоянии. Увеличение абсолют-

ных величин энтропии адсорбции на хелатсодержащих силохромах позволяет сделать вывод о снижении подвижности адсорбатов на поверхности SiO_2 . Наиболее выраженный эффект наблюдается для алканов и хлоралканов, бутанона-2 и нитропропана. При этом варьирование иона металла в составе этилацетоацетатов приводит к росту значений $\bar{q}_{\text{dif},1}$ и $|\Delta S_{1,c}^{\text{S}^0}|$ в ряду: Ni(II) < Co(II) < Cu(II). Такая закономерность, по-видимому, связана со свойствами ионов металлов и их электронным строением при формировании координационно-ненасыщенных хелатов преимущественно состава металл : лиганд = 1 : 1 для ионов никеля и кобальта. Комплексы медьацетоуксусного эфира с 17-электронной оболочкой и конфигурацией иона d^9 с плоско-квадратной и тетрагонально-искаженной октаэдрической координацией в основном состоянии претерпевают изменения вследствие вырожденности, с образованием привитых хелатов металлов состава металл : лиганд = 1 : 1 [20], что подтверждается кислотно-основными свойствами поверхности исследуемых адсорбентов и данными газовой хроматографии [21].

Для оценки вклада специфических межмолекулярных взаимодействий в общую энергию адсорбции рассчитывали значения $\Delta \bar{q}_{\text{dif},1(\text{снен})}$, сопоставляя полученные экспериментальные данные с теплотой адсорбции гипотетического n -алкана с тем же значением поляризуемости, что и у молекул исследуемого адсорбата (табл. 4).

Вклад π - π -взаимодействий в общую энергию адсорбции на поверхности силохрома С-120 составляет 16%, при модифицировании достигает 23%. Величина $\Delta \bar{q}_{\text{dif},1(\text{снен})}$ для нитропропана и бутанона-2 достигает 55 и 65% соответственно, что свидетельствует о проявлении сильных донорно-

Таблица 3. Термодинамические характеристики адсорбции на исходном силохроме С-120 (I) и химически модифицированном этилацетоацетатами никеля (II), кобальта (III) и меди (IV)

Соединение	$\bar{q}_{\text{dif},1}$				$-\Delta S_{1,C}^{S^0}$			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
<i>n</i> -Гексан	11.5	14.3	26.7	35.9	59.3	69.3	90.9	112.4
<i>n</i> -Гептан	18.7	20.4	32.9	40.7	70.5	76.0	101.1	121.8
<i>n</i> -Октан	25.8	31.7	35.1	41.9	74.9	97.8	101.8	117.6
<i>n</i> -Нонан	30.3	33.6	35.6	45.3	89.9	97.9	98.8	122.8
CCl ₄	11.1	17.5	27.0	30.9	44.8	68.5	92.9	99.3
Хлороформ	6.9	14.6	34.9	39.7	33.9	75.3	112.7	123.2
1,2-Дихлорэтан	1.9	14.8	27.7	43.9	21.7	64.2	89.0	125.3
Нитропропан	18.4	22.7	37.5	45.8	48.9	65.5	90.5	117.9
Бензол	26.8	30.6	33.3	40.6	88.1	94.5	103.8	118.2
Толуол	20.4	30.3	34.2	40.1	66.1	90.1	98.5	113.2
<i>o</i> -Ксилол	27.9	34.1	41.1	44.4	83.6	95.2	106.0	119.2
<i>n</i> -Ксилол	26.9	34.2	40.6	42.2	76.5	94.7	111.1	112.5
Мезитилен	36.9	39.7	42.7	43.4	92.2	106.6	110.4	112.6
Псевдокумол	37.8	38.8	43.1	43.4	100.8	96.1	107.9	110.6
Этанол	36.9	39.2	53.1	58.2	102.8	108.8	140.4	150.5
Пропанол	48.0	49.8	61.1	65.9	123.7	125.7	152.4	154.4
Бутанон-2	9.4	18.9	38.6	46.1	36.5	53.3	110.1	115.0
Гептен-1	23.7	29.9	38.1	41.1	77.8	94.5	111.2	121.3

Таблица 4. Значения энергии специфического взаимодействия $\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{специ})}$ для исходного силохрома С-120 (I) и модифицированного этилацетоацетатами никеля (II), кобальта (III) и меди (IV) и их вклад (%) в общую энергию адсорбции

Адсорбат	$\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{специ})}$	%	$\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{специ})}$	%	$\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{специ})}$	%	$\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{специ})}$	%
	I		II		III		IV	
Бензол	4.3	16.0	7.6	22.6	9.4	22.9	10.7	22.1
Этанол	10.9	59.2	17.4	45.2	18.3	37.9	21.3	38.5
Бутанон-2	2.7	28.7	11.7	32.3	17.5	37.5	30.9	65.0
Нитропропан	29.3	79.4	31.5	72.6	34.0	58.7	34.1	53.4

акцепторных взаимодействий адсорбат–адсорбент, а для спиртов – 45% при образовании водородных связей.

Линейная зависимость дифференциальных молярных теплот адсорбции *n*-алканов от поляризуемости их молекул и соответствующие величины для остальных адсорбатов представлены на рис. 5.

Согласно графическим данным, *n*-алканы адсорбируются на хелатсодержащей поверхности неспецифично в отличие от ароматических и кис-

лородсодержащих соединений, что также подтверждается значениями $\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{специ})}$ (табл. 4).

Для полного сравнительного анализа свойств исходных и модифицированных хроматографических материалов на рис. 6 приведены зависимости между теплотой и энтропией адсорбции для применяемых в изучении адсорбционных свойств поверхности адсорбатов, позволяющие оценить, какой термодинамический фактор является определяющим. Согласно компенсационным зависимостям, определяющую роль при адсорбции органических соединений на химически

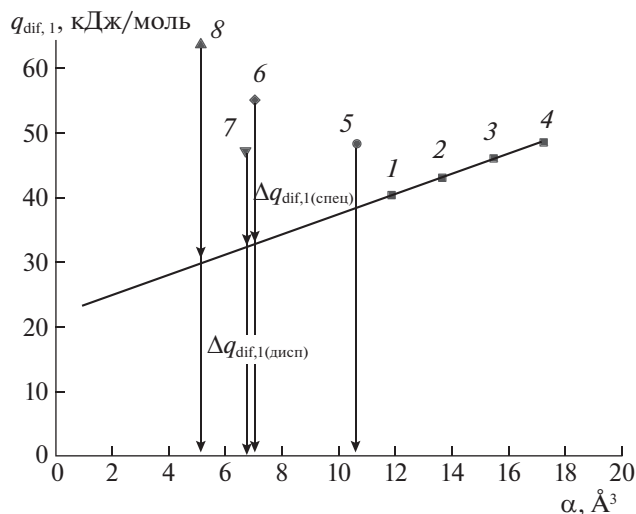


Рис. 5. Зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости для силихрома С-120 с привитым слоем медь-ацетоуксусного эфира; 1 – *n*-гексан, 2 – *n*-гептан, 3 – *n*-октан, 4 – *n*-нонан, 5 – бензол, 6 – нитропропан, 7 – бутанон-2, 8 – этанол.

модифицированном кремнеземе играет энтропийный фактор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для хроматографических материалов на основе силихрома С-120 с привитыми группами ацетоуксусного эфира, насыщенного ионами переходных металлов, исследованы текстурные характеристики поверхности, термостойкость, рассчитана концентрация поверхностно-привитых групп. Установлено, что на адсорбционные свойства поверхности хелатсодержащих сорбентов оказывает влияние состав этилацетоацетатов металлов. При изменении иона металла в ряду Ni(II) < Co(II) < Cu(II) наблюдается рост констант Генри, теплоты и энтропии адсорбции по отношению ко всем исследуемым адсорбатам. Образование поверхностно-привитого слоя этилацетоацетатов металлов в результате химического модифицирования силихрома С-120 приводит к росту вклада специфических межмолекулярных взаимодействий в термодинамические характеристики адсорбции, при этом наибольшие значения $\Delta \bar{q}_{dif,1(спец)}$ характерны для органических веществ, способных к образованию Н-связей и донорно-акцепторному взаимодействию.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект № 0721-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. 592 с
2. Bielecki P., Wasiak W. // Chemical Papers. 2011. V. 65. № 2. P. 104.
3. Wawrzyniak R., Wasiak W. // Anal. Chim. Acta. 1998. V. 377. P. 61.
4. Marcinko S., Helmy R., Fadeev A.Y. // Langmuir. 2003. V. 19. № 7. P. 2752.
5. Rykowska I., Wasiak W. // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 451. № 2. P. 271.
6. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов / Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 122 с.
7. Рощина Т.М., Шония Н.К. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 10. С. 1529.
8. Онучак Л.А., Бурматнова Т.С., Спиряева Е.А. и др. // Там же. 2012. Т. 86. № 8. С. 1424.
9. Ferreira G.R., Marcial B.L., Garcia H.C. // Supramol. Chem. 2015. V. 27. P. 13.
10. Пахнutowa Е.А., Слишков Ю.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 4. С. 529.
11. Лопаткин А.А. // Росс. хим. журн. 1996. Т. 40. № 2. С. 5.

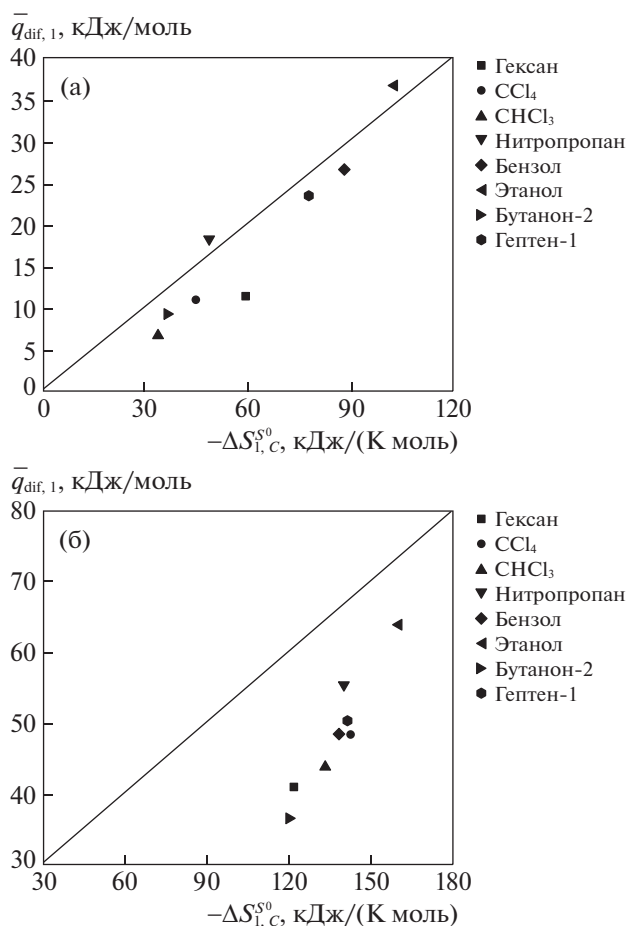


Рис. 6. Компенсационные зависимости между теплотой и изменением энтропии адсорбции для тестовых адсорбатов: а – исходный кремнезем, б – кремнезем, модифицированный медьацетоуксусным эфиром.

12. *Минакова Т.С.* Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Учебное пособие. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2007. 284 с.
13. *Паукитис Е.А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.
14. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
15. *Tsaryuka V., Zolina J.* // Spectrochimica Acta Part A. 2005. V. 61. P. 185.
16. *Gavrilenko M.A., Slizhov Yu.G., Faustova Zh.V.* // Advanced Materials Research. 2014. V. 1040. P. 448.
17. *Ristova M.* // J. Mol. Struct. 2009. P. 93.
18. *Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ревина А.А. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 5. С. 713.
19. *Яшин Я.И., Яшин Е.А., Яшин А.Я.* Газовая хроматография. М.: ТрансЛит., 2009. 528 с.
20. *Гринвуд Н.* Химия элементов: в 2 т. М.: Бинум, 2011. Т. 2. 670 с.
21. *Пахнурова Е.А., Слижов Ю.Г.* // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 6. С. 634.